

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-060835

(43)Date of publication of application : 05.03.1999

(51)Int.Cl.

C08L 23/10
C08L 53/02
// (C08L 23/10
C08L 53:02)

(21)Application number : 09-215051

(71)Applicant : TOSOH CORP.

(22)Date of filing : 08.08.1997

(72)Inventor : YAMAGUCHI MASAYUKI
SUZUKI KENICHI
MIYATA HIROSHI

(54) PROPYLENE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition excellent in moldability by selecting a composition comprising a product of crosslinking of an aromatic vinyl/hydrogenated diene block copolymer and a propylene resin and having a specified extension viscosity/shear rate viscosity ratio and a specified melt drawability.

SOLUTION: There is provided with a propylene resin composition containing 1-30 wt.% product of crosslinking of a block copolymer comprising an aromatic vinyl polymer block (A), a hydrogenated conjugated diene block having a 1,2-bond unit content of at least 65 mol.% and a degree of hydrogenation of at least 90 mol.% or an aromatic vinyl random copolymer block (B) and a taper block (C) comprising an aromatic vinyl and a conjugated diene, being hydrogenated and having a gradually increasing aromatic vinyl content, being of an A-B, A-B-A or A-B-C type and having a conjugated diene content of 50-97 wt.% is provided. This composition is characterized in that it can be drawn so as to satisfy the relationship: $d \leq 0.25D$ (wherein (d) is the diameter of a strand extruded from a circular die having an inside diameter D), and that the ratio between the extension viscosity and the shear viscosity both of which are measured at the same temperature and the same shear rate is equal to or larger than 4.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

31.05.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-60835

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月5日

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

C08L 23/10

C08L 23/10

53/02

53/02

//(C08L 23/10

53:02)

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全7頁)

(21) 出願番号 特願平9-215051

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月8日

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 山口 政之

三重県四日市市別名3丁目10-3

(72) 発明者 鈴木 謙一

三重県四日市市別名3丁目5-1

(72) 発明者 宮田 寛

三重県四日市市羽津乙129

(54) 【発明の名称】 プロピレン系樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 ブロー成形、真空成形、圧空成形、フィルム成形、ラミネーション成形、紡糸、発泡成形等の加工に適したプロピレン系樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 特定の物性を満たす芳香族ビニルー水添ジエン系ブロック共重合体の架橋物およびプロピレン系樹脂からなり、下記(c)、(d)の特性を満たすことを特徴とするプロピレン系樹脂組成物を用いる。

(c) 内径直径Dを有する円形ダイスより押し出した際のストランドの直径dが、 $d \leq 0.25 \times D$ となるように延伸できる。

(d) 同一温度、同一ひずみ速度において測定した伸長粘度と剪断粘度の最大値の比が、伸長粘度/剪断粘度 ≥ 4 である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記(a)および(b)に示す特性を満たす芳香族ビニル-水添ジエン系ブロック共重合体の架橋物およびプロピレン系樹脂からなり、下記(c)、

(d)の特性を満たすことを特徴とするプロピレン系樹脂組成物。

(a)芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック単位(A)、共役ジエンの1, 2結合に由来する結合単位が65モル%以上であり、共役ジエンに由来する二重結合の90モル%以上が水添され、飽和している水添共役ジエンブロック単位もしくは芳香族ビニル化合物単位とのランダム共重合ブロック単位(B)、および/または芳香族ビニル化合物と共役ジエンからなり、共役ジエンに由来する二重結合が水添され、芳香族ビニル化合物が漸増するテーパーブロック単位(C)からなる(A) - (B)、(A) - (B) - (A)または(A) - (B) - (C)で示されるブロック共重合体である。

(b)芳香族ビニル化合物および共役ジエンに由来する単位の比率が、芳香族ビニル化合物/共役ジエン=3/97~50/50(重量比)である。

(c)内径直径Dを有する円形ダイスより押し出した際のストランドの直径dが、 $d \leq 0.25 \times D$ となるように延伸できる。

(d)同一温度、同一ひずみ速度において測定した伸長粘度と剪断粘度の最大値の比が、伸長粘度/剪断粘度 ≥ 4 である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、成形加工性に優れたプロピレン系樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、プロピレン系樹脂は、耐熱性に優れた汎用高分子材料としてよく知られているが、ブロー成形、真空成形、圧空成形、フィルム成形、ラミネーション成形、紡糸、発泡成形に供した際に、偏肉、ネックイン、サージング、レゾナンス、破泡等の問題を生じることが知られている。これら成形不良の問題の多くには伸長粘度が関係しており、一般的には、伸長粘度が同一温度、同一ひずみ速度における剪断粘度よりも十分に大きければ成形性は向上することが知られている

(M. Shinohara 日本レオロジー学会誌、Vol. 19 p-118 (1991))。しかしながら、通常、ポリプロピレン系樹脂の伸長粘度は、同一ひずみ速度における剪断粘度の3倍程度でしかない。

【0003】そこで、ポリプロピレン系樹脂の伸長粘度を増大するために、プロピレン系樹脂の分子量分布を広げたり、分岐型低密度ポリエチレン(LDPE)を添加する方法が行われている。

【0004】さらに、近年は、長鎖分岐を有するポリプロピレンが開発され、市場に供されている(Plast 50

ic Engineering p-82 March 1991)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、プロピレン系樹脂の分子量分布を広げたりする方法では、プロピレン系樹脂の同一温度、同一ひずみ速度における伸長粘度/剪断粘度を3より大きくすることが困難であり、成形加工性の改良効果は不十分なものである。

【0006】一方、長鎖分岐を有するポリプロピレンは、熔融延伸性に劣るため、成形不良が生じることが多かった。

【0007】そこで、本発明は上記の課題を解決したブロー成形、真空成形、圧空成形、フィルム成形、ラミネーション成形、紡糸、発泡成形等に適したプロピレン系樹脂組成物を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の特性を有するプロピレン系樹脂組成物が優れた加工特性を有することを見だし、本発明を完成させるに至った。

【0009】即ち、本発明は、下記(a)および(b)に示す特性を満たす芳香族ビニル-水添ジエン系ブロック共重合体の架橋物およびプロピレン系樹脂からなり、下記(c)、(d)の特性を満たすことを特徴とするプロピレン系樹脂組成物に関するものである。

【0010】(a)芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック単位(A)、共役ジエンの1, 2結合に由来する結合単位が65モル%以上であり、共役ジエンに由来する二重結合の90モル%以上が水添され、飽和している水添共役ジエンブロック単位もしくは芳香族ビニル化合物単位とのランダム共重合ブロック単位(B)、および/または、芳香族ビニル化合物と共役ジエンからなり、共役ジエンに由来する二重結合が水添され、芳香族ビニル化合物が漸増するテーパーブロック単位(C)からなる(A) - (B)、(A) - (B) - (A)または(A) - (B) - (C)で示されるブロック共重合体である。

【0011】(b)芳香族ビニル化合物および共役ジエンに由来する単位の比率が、芳香族ビニル化合物/共役ジエン=3/97~50/50(重量比)である。

【0012】(c)内径直径Dを有する円形ダイスより押し出した際のストランドの直径dが、 $d \leq 0.25 \times D$ となるように延伸できる。

【0013】(d)同一温度、同一ひずみ速度において測定した伸長粘度と剪断粘度の最大値の比が、伸長粘度/剪断粘度 ≥ 4 である。

【0014】以下に、本発明を詳細に説明する。

【0015】本発明のプロピレン系樹脂組成物を構成するプロピレン系樹脂としては、一般的に結晶性プロピレン系樹脂として知られているものであればよく、例え

ば、プロピレンホモポリマー、エチレン含有量0.5~12重量%のプロピレン-エチレンランダム共重合体、エチレン含有量0.5~12重量%、1-ブテン等の α -オレフィン含有量0.5~20重量%のプロピレン・エチレン・ α -オレフィン系三元共重合体、エチレン含有量1~60重量%のハイインパクトポリプロピレン、長鎖分岐が導入されたポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン等が挙げられ、これらの1種または2種以上が併用されて用いられる。また、プロピレン系樹脂は、230℃、2.16kg荷重におけるメルトフローレート（以下、MFRと記す。）が0.01~100g/10分であることが好ましい。

【0016】本発明のプロピレン系樹脂を構成する芳香族ビニル-水添ジエン系ブロック共重合体の架橋物を得るために用いられる芳香族ビニル-水添ジエン系ブロック共重合体は、得られるプロピレン系樹脂組成物が成形加工性、耐候性、耐熱性に優れることから、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック単位(A)、共役ジエンの1,2結合に由来する結合単位が65モル%以上であり、共役ジエンに由来する二重結合の90モル%以上が水添され、飽和している水添共役ジエンブロック単位もしくは芳香族ビニル化合物単位とのランダム共重合ブロック単位(B)、および/または芳香族ビニル化合物と共役ジエンからなり、共役ジエンに由来する二重結合が水添され、芳香族ビニル化合物が漸増するテーパーブロック単位(C)からなる(A)-(B)、(A)-(B)-(A)または(A)-(B)-(C)で示されるブロック共重合体であることが好ましく、芳香族ビニル-水添ジエン系ブロック共重合体の取り扱い性に優れ、得られるプロピレン系樹脂組成物が柔軟性、成形加工性に優れることから、芳香族ビニル化合物および共役ジエンに由来する単位の比率が、芳香族ビニル化合物/共役ジエン=3/97~50/50(重量比)であることが好ましい。

【0017】ここで、芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、*t*-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニルスチレン、N,N-ジエチル-*p*-アミノエチルスチレン、ビニルピリジン等が挙げられ、特にスチレン、 α -メチルスチレンが好ましい。また、共役ジエン化合物としては、1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエン、クロロブレン等が挙げられ、特に1,3-ブタジエン、イソブレンが好ましい。

【0018】さらに、この芳香族ビニル-水添ジエン系ブロック共重合体は、容易に架橋を行うことが可能となり、取り扱い性にも優れることから、ポリスチレン換算の数平均分子量が30000~100000、特に5

0000~60000であることが好ましい。

【0019】このような芳香族ビニル-水添ジエン系ブロック共重合体は、特開平3-72512号公報に開示されているような方法、つまり、ブロック単位(A)、ブロック単位(B)、さらに必要に応じてテーパーブロック単位(C)またはブロック単位(A)を有機溶媒中で有機アルカリ金属化合物を開始剤としてリビングアニオン重合し、ブロック共重合体を得た後、さらに該ブロック共重合体に水素を添加することにより得ることが可能である。

【0020】芳香族ビニル-水添ジエン系ブロック共重合体を架橋する方法としては特に制限はなく、例えば、電子線、過酸化物等により架橋する方法が挙げられる。

【0021】そして、電子線により架橋を行う場合は、得られるプロピレン系樹脂組成物の成形性が優れることから、照射量10kGray以上とすることが好ましい。

【0022】また、過酸化物による加熱架橋を行う場合は、過酸化物として、例えば、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、3,3,5-トリメチルヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルアセトアセートパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシドなどのケトンパーオキシド類；1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2,2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)オクタン、2,2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ブタン、*n*-ブチル-4,4-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサンなどのパーオキシケタール類；*t*-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、*p*-メンタンヒドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジ-ヒドロパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシドなどのヒドロパーオキシド類；ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、 α , α' -ビス(*t*-ブチルパーオキシ-*m*-イソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3などのジアルキルパーオキシド類；アセチルパーオキシド、イソブチルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロリルパーオキシド、3,3,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、サクシン酸パーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド類；ジイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-*n*-プロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシ

ル) パーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-メトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、ジアリルパーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート類; t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-t-ブチルパーオキシイソフタレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキサイドイソプロピルカルボナートなどのパーオキシエステル類等が挙げられ、これらは1種または2種以上を混合して用いることができる。

【0023】さらに、過酸化物架橋を行う場合、架橋促進剤や共架橋剤を併用することも可能であり、架橋促進剤としては、例えば、N, N-ジフェニルグアニジン、N, N-ジ-(o-トリル)グアニジン、N, N-o-トリルグアニジンなどのようなグアニジン誘導体; N, N-ジブチルチオ尿素、N, N'-ジエチルチオ尿素、ジラウリルチオ尿素、2-メルカプトイミダゾリン、トリメチルチオ尿素、テトラメチルチオ尿素などのようなチオ尿素; ジブチルキサントゲン酸亜鉛、イソプロピルキサントゲン酸ナトリウム、イソプロピルキサントゲン酸亜鉛などのようなキサントゲン酸塩; ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、エチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、N-ペンタメチレンジチオカルバミン酸亜鉛、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジブチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸銅、ジエチルジチオカルバミン酸テリウム、ピペリジニウムペンタメチレンジチオカルバメート、ピペコリンピペリジメチルジチオカルバメート、ジメチルジチオカルバミン酸鉄などのようなジチオカルバミン酸塩; ヘキサメチレンテトラミン、アセトアルデヒドアニリン、ブチルアルデヒドアニリンなどのようなアルデヒドアンモニア系化合物; メルカプトベンゾチアゾール、メルカプトベンゾチアゾールナトリウム塩、ジベンゾチアジルスルフィド、2-(4-モルフォリノジチオ)ベンゾチアゾール、2-(2, 4-ジニトロフェニル)メルカプトベンゾチアゾールなどのようなチアゾール系化合物; テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラエチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィドなどのようなチウラムサルファイド; メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルスルフィド、2-メルカプトベンゾチアゾール亜鉛などのようなチアゾール

系化合物; N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-t-ブチルベンゾチアゾールスルフェンアミドなどのようなスルフェンアミド化合物などが挙げられ、これらの架橋促進剤は1種または2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0024】共架橋剤としては、例えば、P・キノンジオキシム、P・Pジベンゾイルキノンジオキシム、N-メチル-N'-4-ジニトロソアニリン、ジニトロソベンゼン、ラウリルメタアクリレート、エチレングリコールジメタアクリレート、トリエチレングリコールジメタアクリレート、テトラエチレングリコールジメタアクリレート、ポリエチレングリコールジメタアクリレート、トリメチロールプロパントリメタアクリレート、ジアリールフマレート、ジアリールフタレート、テトラアリールオキシエタン、トリアリールシアヌレート、アリールメタアクリレート、マレイミド、フェニールマレイミド、N, N', m-フェニレンビスマレイミド、無水マレイン酸、イタコン酸、ジビニルベンゼン、ジアリールメラミン、ジフェニルグアニジン、ジビニルアジペート、ビニールトルエン、1, 2-ポリブタジエン、液状スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、ジペンタメチレンチウラムペンタスルフィド、メルカプトベンゾチアゾール、硫黄等が挙げられ、これらのうち1種または2種以上が混合して使用される。

【0025】また、架橋の際に亜鉛華、活性亜鉛華、表面処理亜鉛華、炭酸亜鉛、リサーチ、酸化マグネシウムなどに代表される架橋促進助剤、分散剤等を併用することも可能である。

【0026】本発明のプロピレン系樹脂組成物の成形性を向上させるためには、芳香族ビニル-水添ジエン系ブロック共重合体の架橋を施す前のMFR (MFRa) と架橋を施した後のMFR (MFRb) が $MFRa/MFRb > 1$ 、特に $MFRa/MFRb > 5$ であることが好ましい。なお、MFRはJIS K6758に準拠し、温度230℃、荷重2.16kgの条件で測定した値である。

【0027】本発明のプロピレン系樹脂組成物は、熔融延伸性の評価を行った際の円形ダイスより押し出されたストランドの直径dが、円形ダイスの内径直径Dに対して $d \leq 0.25 \times D$ 、好ましくは $d \leq 0.20 \times D$ となるように延伸することが可能なものである。ここで、 $d \leq 0.25 \times D$ となるように延伸できない場合、該樹脂組成物は、熔融延伸性に劣るため、成形加工に供した際の成形性に劣り、高度に延伸を行うことが不可能になるため、得られる成形品が外観の悪いものとなる。

【0028】そして、熔融延伸性の測定方法としては、一般的に知られている方法を用いることができ、例えば、実成形加工機を用いる方法、キャピラリー型レオメーターを用いる方法等が挙げられる。測定温度条件は、

プロピレン系樹脂の測定条件として一般的な170~250℃で行うことが好ましい。また、測定に用いるダイスの内径直径Dと長さLについても特に制限はなく、容易に測定が可能となることから、内径直径D=0.1~5mm、長さL=0.1~100mmのダイスを用い、ストランドの押出速度=0.02~2m/分、滞留時間3~30分で測定を行うことが好ましく、本発明においては、キャピラリー型レオメーターにて、 $L/D=2.95/1$ (mm) のダイスを用い、190℃、シリンダー降下速度1.0mm/分、滞留時間6分の条件で延伸可能な最大引き取り速度で測定を行った際の引き取られたストランドの直径dを求めた。

【0029】本発明のプロピレン系樹脂組成物は、同一温度、同一ひずみ速度において測定した伸長粘度と剪断粘度の最大値の比が伸長粘度/剪断粘度 ≥ 4 、好ましくは伸長粘度/剪断粘度 ≥ 4.5 である。ここで、伸長粘度/剪断粘度 < 4 である場合、得られるプロピレン系樹脂組成物は成形加工時に偏肉、ネックイン、レゾナンス、サージング等の成形不良を生じやすくなり、成形加工性が劣るものとなる。なお、その測定方法として、測定温度は実成形温度である170~250℃が好ましく、ひずみ速度は0.01~1sec⁻¹で行うことが好ましい。そして、剪断粘度の測定に関しては、円錐-円板型粘度計で行うことが好ましく、その測定方法としては、例えば、Ferry著 'Viscoelastic Properties of Polymers' Third Edition; Wiley, New York (1980) に記載されている方法を挙げることができる。また、伸長粘度の測定方法としては、例えば、O. Ishizuka, et. al., Polymer, Vol. 21, p-164 (1980) に記載されている方法を挙げることができる。そして、本発明における伸長粘度の測定は、Meissner型の伸長粘度計を用い、190℃、ひずみ速度0.1±0.05sec⁻¹で行った。また、剪断粘度の測定は、円錐-円板型粘度計を用い、190℃で測定を行い、ひずみ速度0.1sec⁻¹における剪断粘度を求めた。

【0030】本発明のプロピレン系樹脂組成物は、特に偏肉を低減し、成形加工性が優れることから、熔融張力が3g以上であることが好ましい。熔融張力の測定条件は、熔融延伸性の測定条件と同じである。

【0031】本発明のプロピレン系樹脂組成物は、特に熔融延伸性などの加工特性に優れる樹脂組成物となることから、流動の活性化エネルギーが35~45kJ/molであることが好ましい。ここで、流動の活性化エネルギーの測定方法は、例えば、「講座レオロジー」、レオロジー学会編、高分子刊行会」等に記載されている方法、つまり、170℃以上プロピレン系樹脂組成物の分解温度以下の任意の2つ以上の温度で、本発明のプロピレン系樹脂組成物の動的弾性率を測定することにより

求めることができる。

【0032】また、本発明のプロピレン系樹脂組成物の230℃、2.16kg荷重で測定したメルトフローレートが、0.01~100g/10分の範囲であると良好な加工特性を有することから好ましい。

【0033】本発明のプロピレン系樹脂組成物において、プロピレン系樹脂と芳香族ビニル水添ジエン系ブロック共重合体の架橋物とのブレンド割合は特に限定されることはないが、成形性、剛性に優れたプロピレン系樹脂組成物が得られることから、プロピレン系樹脂/芳香族ビニル水添ジエン系ブロック共重合体の架橋物(重量比)=99/1~70/30であることが好ましい。また、該プロピレン系樹脂組成物の製造方法は任意であるが、例えば、プロピレン系樹脂、芳香族ビニル水添ジエン系ブロック共重合体の架橋物をニーダー、ロール、バンバリーミキサー、一軸押出機、二軸押出機などによりブレンドする方法、プロピレン系樹脂および架橋物の芳香族ビニル水添ジエン系ブロック共重合体をブレンドした後に、熔融混練を行いながら架橋を行う方法などが挙げられる。

【0034】本発明のプロピレン系樹脂組成物には必要に応じて、例えば、炭酸カルシウム、マイカ、タルク、シリカ、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、カオリン、クレー、パイロフェライト、ベントナイト、セリサナイト、ゼオライト、ネフェリンシナイト、アタパルジャイト、ウォラストナイト、フェライト、ケイ酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト、三酸化アンチモン、酸化チタン、酸化鉄、二硫化モリブデン、黒鉛、石こう、ガラスビーズ、ガラスパウダー、ガラスパルーン、ガラスファイバー、石英、石英ガラスなどの無機充填剤や有機、無機顔料を配合することもできる。また、結晶核剤、透明化剤、アンチブロッキング剤、離型剤、帯電防止剤、スリップ剤、防曇剤、滑剤、耐熱安定剤、紫外線安定剤、耐光安定剤、耐候性安定剤、発泡剤、防黴剤、防錆剤、イオントラップ剤、難燃剤、難燃助剤等を必要に応じて添加してもよい。

【0035】さらに、本発明のプロピレン系樹脂組成物には、本発明の目的を逸脱しない限りにおいて他の樹脂やゴムをブレンドすることも可能である。この場合、さらなる成分として相溶化剤を必要に応じて添加してもよい。このような樹脂やゴムとしては、例えば、線状高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、分岐型低密度ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン・エチルアクリレート共重合体、ポリ(1-ブテン)、ポリ(1-ヘキセン)、ポリアミド、ポリエステル、ポリ(4-メチル-1-ペンテン)、スチレン系熱可塑性エラストマー、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体エラストマーおよびその架橋物、エチレン・ α -オレフィン・ジエンランダム共重合体エラストマーお

特

よびその架橋物、天然ゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、スチレンブタジエンゴム、シリコンゴム、ポリノルボルネンゴム、クロロプレンゴムが挙げられる。さらに、相溶化剤としては、例えば、酸変性ポリオレフィン、ケン化EVAなどの接着性ポリマー；ポリオレフィン-ポリアミドグラフトまたはブロック共重合体などに代表されるブロックまたはグラフト共重合体が挙げられる。

【0036】本発明のプロピレン系樹脂組成物は、フィルム成形法、真空成形法、圧空成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法、異形押出成形法、紡糸、発泡成形法など任意の成形法によって各種成形品に成形される。

【0037】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明を説明するが、これらは例示的なものであって、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0038】実施例および比較例中の各種測定を以下に示す。

【0039】～伸長粘度の測定～

MELTEN Rheometer (東洋精機製作所製) を用いて、ひずみ速度 0.1 sec^{-1} で伸長粘度の経時変化を測定した。測定温度は 190°C とした。

【0040】～剪断粘度の測定～

円錐-円板粘度計 (レオロジ社製、商品名MR-500) を用いて、ひずみ速度 0.1 sec^{-1} で剪断粘度の経時変化を測定した。測定温度は 190°C とした。

【0041】～流動の活性化エネルギーの測定～

円錐-円板粘度計 (レオロジ社製、商品名MR-500) を用いて、 190°C 、 230°C の温度において動的粘弾性測定を行い、流動の活性化エネルギーを求めた。

【0042】～熔融延伸性の測定～

熔融延伸性はキャピラリーレオメーター (東洋精機製作所製、商品名キャピログラフ) にて評価した。バレル温度は 190°C 、バレル内径は 9.55 mm 、ダイスの L/D は $2.95/1 \text{ (mm)}$ とし、シリンダーの降下速度 10 mm/分 の条件で、延伸可能な最大の引き取り速度の測定を行った。引き取られたストランドの直径を測定し、ダイス直径で除して熔融延伸性の目安とした。

【0043】～熔融張力の測定～

熔融延伸性の測定において、引き取り速度が 10 m/分 の際の熔融張力を測定した。

【0044】～MFRの測定～

JIS K6758に準拠し、温度 230°C 、荷重 2.16 kg の条件で測定を行った。

【0045】～シート成形性の評価～

田辺プラスチック機械製、 50ϕ シート成形機 (VS50 エキストルーダー) を用いて、厚み 1.0 mm のシートを成形した。シリンダー温度は $C1: 180^\circ\text{C}$ 、 $C2: 200^\circ\text{C}$ 、 $C3: 220^\circ\text{C}$ 、 $C4: 230^\circ\text{C}$ 、ダイヘッドの温度は 230°C 、スクリー回転数は 50 rpm

m に設定した。得られたシートを圧空、真空成形機 (浅野研究所製) を用いて真空成形を行った。ヒーター温度は 600°C 、加熱時間は 30 秒 、型の絞り比は 0.75 とした。

【0046】実施例1

水素添加ブロック共重合体 (日本合成ゴム社製、商品名ダイナロンD1320P、スチレン4モル%、水素添加される前のビニル結合量65%、数平均分子量 (ポリスチレン換算値) 95000 、MFR 3.8 g/10分) に、 α 、 α' -ビス (t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル) ベンゼン (日本油脂製、商品名パーブチルP) 2500 ppm 、架橋助剤としてトリアリールイソシアヌレート (日本化成製、商品名TAIC) 1500 ppm を加えて、 180°C で3分間、インターナルミキサー (東洋精機製作所製、商品名ラボプラスミル、内容積 100 ml) で混練を行うことにより加熱架橋した。

【0047】得られた水素添加ブロック共重合体の架橋物のMFRは、 0.45 g/10分 であった。

【0048】得られた水素添加ブロック共重合体の架橋物とプロピレンホモポリマー (チッソ製、商品名チッソポリプロK1011、MFR: 1.0 g/10分) を $1:9$ の重量比で、 180°C に設定したロール混練機で熔融混練した。混練中に熱安定剤としてヒンダードフェノール系安定剤 (チバ・ガイギー社製、商品名イルガノックス1010)、リン系安定剤 (チバ・ガイギー社製、商品名イルガフォス168) をそれぞれ 10000 ppm 、滑剤としてステアリン酸カルシウム 5000 ppm を添加し、プロピレン樹脂組成物を得た。同様の操作を数回繰り返し実施して、 5 kg の試料を得た。

【0049】得られたプロピレン樹脂組成物の剪断粘度と伸長粘度の最大比、熔融延伸性、熔融張力、流動の活性化エネルギーを測定し、成形性の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0050】実施例2

α 、 α' -ビス (t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル) ベンゼンを 5000 ppm 、トリアリールイソシアヌレートを 10000 ppm とした以外は、実施例1と同様の手法でプロピレン樹脂組成物を得、各種レオロジー特性の評価と共に成形加工性の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0051】なお、水素添加ブロック共重合体の架橋物のMFRは、 0.10 g/10分 であった。

【0052】比較例1

実施例1において用いたプロピレンホモポリマーのレオロジー特性および成形性の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0053】比較例2

水素添加ブロック共重合体を架橋せずに用いた以外は、実施例1と同様の手法で組成物を得、レオロジー特性お

よび成形性の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0054】比較例3

長鎖分岐導入ポリプロピレン（モンテル社製、商品名P
F-814、MFR：3g/10分）を用いてレオロジ

ー特性および成形性の評価を行った。その結果を表1に
示す。

【0055】

【表1】

	剪断粘度と 伸長粘度の 最大値の比	ストランド径 とダイス径の 比の最小値	溶融張力 (g)	流動の活性 化エネルギー (kJ/mol)	シート 成形性
実施例1	5.8	0.066	14.0	40.2	良好
2	23	0.09	16.5	40.5	良好
比較例1	3	0.065	12.0	39.9	偏肉あり
2	3	0.064	11.8	40.3	偏肉あり
3	39	0.44	53.0	48.3	偏肉あり

【0056】

ロピレン系樹脂組成物が得られる。

【発明の効果】本発明によれば、成形加工性に優れるプ